

آنالیز سریع عناصر اصلی : مقدمه ای از انحلال تا خوانش و پردازش داده ها

Fast analysis for majors: an introduction from digestion to reading and processing the data

تحقیق و گردآوری:

صالح صبحدل- کارشناس ارشد شیمی تجزیه از دانشگاه صنعتی شریف ؛ مدیر فنی شرکت مطالعات مواد معدنی زرآما

مقدمه:

آنالیز کلاسیک سنگهای سیلیکاته و غیر سیلیکاته برای اکسیدهای اصلی شامل اندازه گیری عناصر:

$Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, K_2O, MgO, MnO, Na_2O, P_2O_5, SiO_2, TiO_2$

می باشد. روش ذوب قلبایی شامل لیتیوم بورات، به منظور تجزیه بافت نمونه های معدنی و اندازه گیری عناصر سنگ ساز و خوانش توسط دستگاه ICP-OES مورد استفاده قرار گرفت. لیتیوم متا بورات برای سنگهای معدنی با نقطه ذوب بالا و لیتیوم تترا بورات برای سنگهای آهن و سیلیس مناسب است. نمونه های مذاب در اسید نیتریک ۵% حل شده و محلول حاصل مستقیماً توسط دستگاه ICP-OES خوانش می شوند.

در دنیای امروزی که سرعت در آنالیز نمونه های معدنی نقش بسزایی دارد دستیابی به روشی سریع، ارزان و دقیق بسیار حائز اهمیت است. از طرفی اندازه گیری نمونه ها با دستگاه های طیف سنجی پردازشگر را با انبوهی از داده های خام روبرو می سازد که چگونگی کنترل، دسته بندی و پردازش این داده ها به خودی خود تأثیر چشمگیری در بهبود نتایج می گذارد.

مشخصات دستگاهی:

یک دستگاه واریان مدل ۷۳۵ برای اندازه گیری استفاده شد. نبولایزر V-Groove برای نمونه های با TDS بالا بکار برده شد.

Varian-735 Radial

Neb. Type: V-Groove

RF Power: 1.00 kw

Argon flow rate:

Plasma: 15 (lit/min)

Auxiliary: 1.5 (lit/min)

Integration time: 10 s

Replicate: 3

View Height: 10

آماده سازی نمونه:

مقدار ۰.۲ گرم نمونه به خوبی با ۱ گرم فلاکس بورات در بوته پلاتینی ۲۵ میلی لیتری وزن شده و برای مدت ۱ ساعت در کوره مافل با دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده می شود. بوته های پلاتینی از کوره بیرون آمده و داخل بطری های ۵% نیتریک اسید با حجم مشخص ۱۰۰ میلی لیتر انداخته و تا حل شدن کامل تکان داده می شوند.

مواردی که باید مورد توجه قرار بگیرد:

۱. مذاب باید شفاف باشد بدون ذره ای سیاهی یا باقیمانده نمونه در آن.
۲. مذاب و اسید قبل از تجزیه باید در دمای محیط قرار بگیرند در غیر اینصورت سیلیس به حالت پلیمره سیلیسیک اسید تبدیل می شود.
۳. افزایش دما نیز باعث پلیمره شدن سیلیس می شود.
۴. اگر همزدن و تکان دادن به صورت یکنواخت انجام نگیرد مذاب کامل حل نشده و احتمال تشکیل رسوب بالا می رود.

Al ₂ O ₃	14.16	0.090
CaO	3.87	0.070
Fe ₂ O ₃	5.88	0.070
K ₂ O	2.43	0.050
MgO	3.00	0.060
MnO	0.13	0.004
Na ₂ O	2.30	0.070
P ₂ O ₅	0.230	0.009
SO ₃	0.20	0.030
Si ₂ O	61.24	0.130
TiO ₂	0.77	0.020

جدول شماره ۳-: عناصر تایید شده در استاندارد GSD-6

حد تشخیص (DOL):

حد تشخیص از ۱۰ بار خوانش بلانک (فلاکس بورات و اسید نیتریک ۵%) و سه برابر کردن انحراف استاندارد مربوط به آن بدست آمد که به قرار زیر است:

Element	Wavelength (nm)	D.L. (%)
Al ₂ O ₃	396.152	0.0030
CaO	422.673	0.0025
Fe ₂ O ₃	259.940	0.0150
K ₂ O	766.491	0.0015
MgO	279.553	0.0030
MnO	257.610	0.0011
Na ₂ O	588.995	0.0012
P ₂ O ₅	213.618	0.0008
SO ₃	181.972	0.0150

بعد از انحلال، مذاب محلول به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسیده و توسط دستگاه خوانش می شود.

مواد مرجع مورد آزمایش:

GIOP-32: Iron Ore

Element	Certified Values(%)	Uncertainty(%)
Al ₂ O ₃	0.730	0.022
CaO	1.216	0.018
Fe ₂ O ₃	43.18	0.228
K ₂ O	0.610	0.009
MgO	2.029	0.037
MnO	0.055	0.004
Na ₂ O	0.768	0.031
P ₂ O ₅	0.252	0.007
SO ₃	0.036	0.002
Si ₂ O	49.84	0.150
TiO ₂	0.031	0.003

جدول شماره ۱-: عناصر تایید شده در استاندارد GIOP-32

GBAP-7: Bauxite

Element	Certified Values(%)	Uncertainty(%)
Al ₂ O ₃	36.60	0.270
Fe ₂ O ₃	18.40	0.270
P ₂ O ₅	0.058	0.004
Si ₂ O	25.37	0.281
TiO ₂	2.390	0.036

جدول شماره ۲-: عناصر تایید شده در استاندارد GBAP-7

GSD-6: Geochemistry

Element	Certified Values(%)	Uncertainty(%)
---------	---------------------	----------------

مرسوم دیگر از جمله تیتراسیون و اندازه گیری یک به یک عناصر در نمونه این روش علاوه بر سرعت بسیار بالاتر از صحت قابل قبولی نیز برخوردار می باشد و درصد انحراف استاندارد نسبی (RSD%) برابر با ۰.۲-۵.۵ نسبت به مقدار عنصر مورد اندازه گیری بدست آمد.

Si ₂ O	251.611	0.0030
TiO ₂	334.941	0.0010

جدول شماره ۴: طول موج و حد تشخیص عناصر مورد اندازه گیری

نکات فنی :

لیتیوم بورات بر پایه شکل شیشه ای بورکسید (B₂O₃) در غالب یک فلاکس شیشه ساز عمل می کند. این فلاکس از حلقه های بورکسید متصل به یکدیگر تشکیل شده است. پیوندهای B-O از نوع کووالانسی هستند، ساختار شبکه باز است و اتمها به راحتی می توانند داخل این شبکه به دام بیفتند. وقتی شبکه های بورکسید به اتمهای گروه های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی متصل شوند توانایی شیشه ای شدن پیدا می کنند.

لیتیوم اکسید یکی از مدیفایر های مناسب برای این شبکه است، پیوندهای B-O بسیار قوی هستند ولی Li و O به راحتی و آزاد در طول شبکه حرکت می کنند به همین دلیل افزایش LiO در فلاکس باعث کاهش ویسکوزیته می شود.

یک تنوری اصلی برای حل شدن اکسیدها در فلاکس لیتیوم در نظر گرفته می شود. این تنوری بر پایه خواص اسیدی و بازی فلاکس پایه گذاری شده است. براساس این نظریه اسیدیته و بازیسیته اکسیدها میزان انحلال پذیری و پایداری آنها را در فلاکس بخصوص تعیین می کند. این تعریف از اسیدیته بر پایه تنوری اسمیت استوار است و عبارت است از تعداد اتمهای اکسیژن در اکسید تقسیم بر تعداد اتمهای آن. به عنوان مثال: نمایه اسیدی (Acidity Index) برای P₂O₅ از تقسیم عدد ۵ بر ۲ و جواب ۲.۵ حاصل می شود که اگر نمایه بزرگتر از ۱ باشد اکسید اسیدی به حساب می آید. بنابراین P₂O₅ دارای خاصیت اسیدی است. نمایه اسیدی در مورد لیتیوم نتراتورات (Li₂O.2B₂O₃) عبارت است از ۱.۱۷ بنابراین کمی اسیدی و برای لیتیوم متا بورات (Li₂O.B₂O₃) عبارت است ۱ که به عنوان یک فلاکس بازی شناخته می شود. لازم به ذکر است که به منظور حل کردن یک اکسید اسیدی باید از فلاکس بازی بیشتر استفاده کرد و بر عکس. بنابراین با تهیه مخلوطی از لیتیوم متا بورات و نتراتورات با نمایه اسیدی بین ۱.۲۵-۲ می توان گستره عظیمی از عناصر را ذوب کرد.

نتیجه گیری:

نتایج بدست آمده از این روش در جداول زیر نشان داده شده اند. مشاهده نتایج حاکی از آن است که در مقایسه با روشهای

GIOP-32: Iron Ore

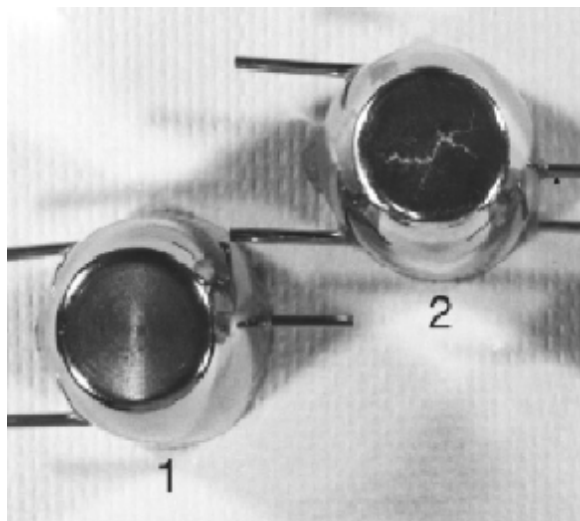
Element	Certified Values(%)	Measured Values(%)
Al ₂ O ₃	0.730	0.77
CaO	1.216	1.231
Fe ₂ O ₃	43.18	43.06
K ₂ O	0.61	0.62
MgO	2.029	2.06
MnO	0.055	0.061
Na ₂ O	0.768	0.771
P ₂ O ₅	0.252	0.253
SO ₃	0.036	0.048
Si ₂ O	49.84	49.69
TiO ₂	0.031	0.032

جدول شماره ۵: مقایسه مقادیر واقعی و محاسبه شده در استاندارد GIOP-32

GBAP-7: Bauxite

Element	Certified Values(%)	Measured Values(%)
Al ₂ O ₃	36.60	36.65
Fe ₂ O ₃	18.40	18.16
P ₂ O ₅	0.058	0.061
Si ₂ O	25.37	25.36
TiO ₂	2.39	2.42

جدول شماره ۶: مقایسه مقادیر واقعی و محاسبه شده در استاندارد GBAP-7



شکل ۱ - شکستگی بوته پلاتینی حاصل از تشکیل Pt-S

GSD-6: Geochemistry

Element	Certified Values(%)	Measured Values(%)
Al ₂ O ₃	14.16	14.35
CaO	3.87	0.070
Fe ₂ O ₃	5.88	5.81
K ₂ O	2.43	2.45
MgO	3.00	3.11
MnO	0.13	0.13
Na ₂ O	2.30	2.39
P ₂ O ₅	0.230	0.23
SO ₃	0.20	0.20
Si ₂ O	61.24	61.15
TiO ₂	0.77	0.75

جدول شماره 7- مقایسه مقادیر واقعی و محاسبه شده در استاندارد GSD-6

کنترل داده ها:

کنترل و پردازش صحیح داده های خام حاصل از دستگاه های طیف سنجی بویژه زمانی که تعداد نمونه های مورد اندازه گیری بالا باشد امری پیچیده می شود. به همین سبب لزوم استفاده از مواد مرجع محلول و جامد، آزمونهای مختلف و توابع بهینه سازی نمایان می شود.

در مورد خوانش تعداد بالای نمونه ها (<100) در روش ذکر شده از محلول شاهد (Blank) شامل مخلوط فلاکس بورات و اسید نیتریک ۵% برای از بین بردن اثر زمینه استفاده می شود. استانداردهای محلول به منظور کالیبراسیون (Calibration) اولیه خوانش می شوند. برای سنجش و کنترل تکرار پذیری (QC-Precision)، نمونه های تکراری به کار برده می شوند. آزمون صحت (QC-Accuracy) اندازه گیری نیز با بکار بردن نمونه های استاندارد مرجع حاکی مورد تایید قرار می گیرد. سنجش تکرارپذیری در زمان (Reproducibility) از جمله مواردی است که نشان دهنده ثبات روش و آزمایشگاه می باشد این پارامتر را می توان با بکار بردن یک یا چند نمونه از قبل اندازه گیری شده کنترل کرد.

مقایسه با روشهای دیگر:

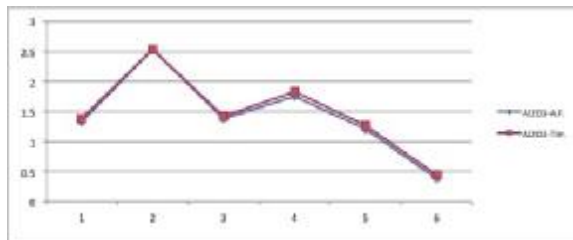
نمونه های ۱- ۵ مربوط به مقایسه نتایج روش ذوب قلیایی با روش تیتراسیون می باشد.

در کنار مزایای این روش می توان به برخی از محدودیت های آن نیز اشاره کرد که عبارتند از:

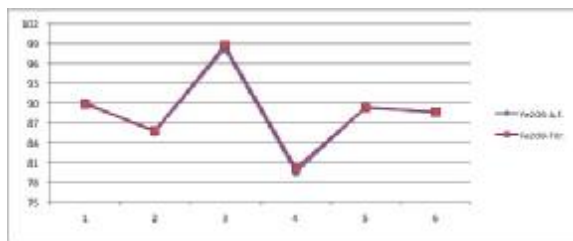
- ۱- هزینه نسبتاً بالای بوته های پلاتینی، این بوته ها متشکل از ۹۵% پلاتین و ۵% طلا با عیار بالا بوده که این امر تهیه آنها را نسبت به سایر بوته ها از قبیل نیکلی، آلومینیومی و .. مشکل می سازد.
- ۲- در نمونه های با درصد بالای گوگرد (بالتر از ۱۰%) شامل پیریت، کالکو پیریت، مارکازیت، پروتیت و یا آلودگی های حاصل از سیلیسیوم کرباید (SiC) بوته ها به علت تشکیل ترکیب Pt-S دچار خوردگی و شکست می شوند (شکل-۱).

منابع:

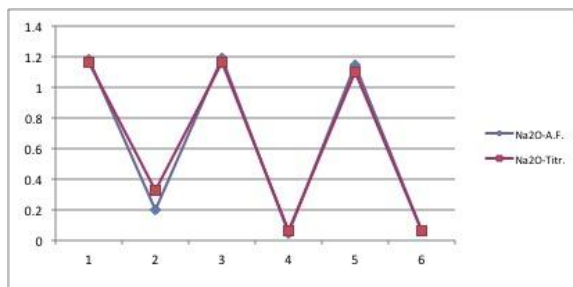
1. Washington, H.S. "The Chemical Analysis of Rocks", Wiley, New York (1930).
2. Australian Standard 1038, Part 14.1, Analysis of coal ash, coke ash and mineral matter (1981).
3. South Africa, Dissertation "Chemical and Physical aspects of lithium borate fusion", Magdeleen Loubser (2009).
4. Thomson, M. and Walsh, J.N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. Glasgow:Blackie and Son Ltd (1983).



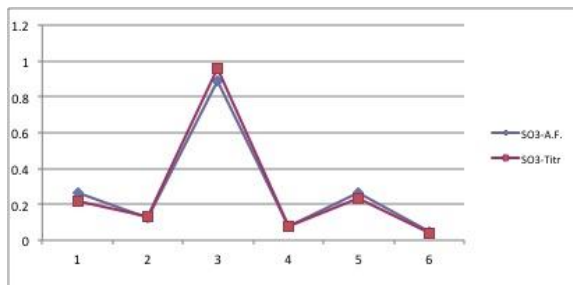
نمودار-۱: اندازه گیری Al_2O_3 به روش ذوب قلیایی و تیتراسیون



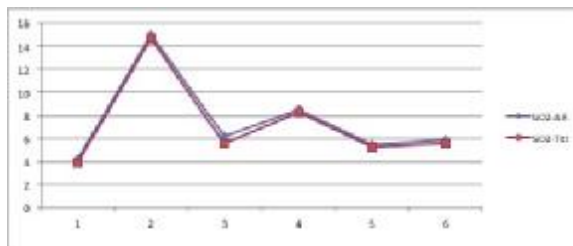
نمودار-۲: اندازه گیری Fe_2O_3 به روش ذوب قلیایی و تیتراسیون



نمودار-۳: اندازه گیری Na_2O به روش ذوب قلیایی و تیتراسیون



نمودار-۴: اندازه گیری SO_3 به روش ذوب قلیایی و تیتراسیون



نمودار-۵: اندازه گیری SiO_2 به روش ذوب قلیایی و تیتراسیون

